

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 279**

51 Int. Cl.:

C08F 279/06 (2006.01)

C08F 265/04 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08J 5/00 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2013 PCT/KR2013/000853**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13115610**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2013 E 13743015 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2810965**

54 Título: **Composición de copolímero de injerto a base de ASA**

30 Prioridad:

03.02.2012 KR 20120011513

27.08.2012 KR 20120093568

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2019

73 Titular/es:

**LG CHEM, LTD. (100.0%)
128 Yeoui-daero Yeongdeungpo-gu
Seoul 150-721, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, MIN JUNG;
HWANG, YONG YEON;
PARK, CHUN HO;
HAN, HYE KYUNG y
LEE, SANG MI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 704 279 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de copolímero de injerto a base de ASA

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de copolímero de injerto de ASA. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de copolímero de injerto de ASA con una estabilidad térmica superior que comprende un copolímero de injerto que tiene una estructura que incluye al menos tres capas y, por lo tanto, exhibe una resistencia al impacto superior a temperatura ambiente y a baja temperatura y una apariencia excelente a través del control del índice de refracción y el contenido de gel.

Técnica anterior

- 10 Se sabe que las resinas de policarbonato exhiben una resistencia superior al impacto, transparencia, resistencia, resistencia a la llama, propiedades eléctricas y resistencia al calor, y son ampliamente utilizadas para artículos eléctricos y de alimentación eléctrica, incluidos los automóviles, y su demanda está aumentando. Sin embargo, la resina de policarbonato tiene desventajas de una viscosidad de fusión inherentemente alta, una moldeabilidad pobre y una resistencia al impacto considerablemente superior a dependen del espesor, así como una resistencia química
- 15 pobre. Por consiguiente, para resolver una alta viscosidad en estado fundido del policarbonato, se puede usar un producto de aleación de policarbonato con acrilonitrilo-butadieno-estireno o acrilonitrilo-acrilato-estireno. Con el fin de mejorar la resistencia química del policarbonato, el policarbonato se puede usar en combinación con una resina como el tereftalato de polibutileno.

- 20 Se ha utilizado un potenciador de la resistencia al impacto que tiene una estructura núcleo-cubierta para mejorar la resistencia al impacto, la resistencia química, la capacidad de procesamiento y la resistencia a la intemperie de las resinas termoplásticas. Aunque su aplicación actualmente está limitada a la mejora de la resistencia al impacto del cloruro de polivinilo, los potenciadores de la resistencia al impacto que tienen una estructura núcleo-cubierta se están expandiendo gradualmente a resinas de policarbonato, aleaciones de policarbonato con acrilonitrilo-butadieno-estireno o acrilonitrilo-acrilato-estireno y resinas plásticas de ingeniería como las resinas de policarbonato-tereftalato
- 25 de polibutileno.

La Patente europea n.º 465.792 describe una composición de resina preparada mezclando un polímero que comprende, como componente principal, un monómero acrílico de caucho que mejora la resistencia al impacto del policarbonato y muestra una coloración uniforme cuando se usa en combinación con un pigmento, con policarbonato.

- 30 La Patente coreana abierta a inspección pública 2004-0057069 describe el uso de un potenciador de la resistencia al impacto acrílico con una estructura multicapa que comprende una semilla preparada a partir de un monómero aromático de vinilo y un monómero hidrofílico, un núcleo de caucho basado en acrilato de alquilo y una cubierta basada en metacrilato de alquilo para mejorar la resistencia al impacto y la propiedad de coloración de plásticos de ingeniería.

- 35 Sin embargo, cuando se usa un potenciador de la resistencia al impacto que comprende un componente de caucho acrílico como sustancia central para una resina con un alto índice de refracción, como el policarbonato, la diferencia en el índice de refracción entre una resina de matriz diana y el potenciador de la resistencia al impacto es excelente y los productos procesados adolecen de turbidez o no son transparentes cuando se inyectan en los productos procesados debido al gran tamaño de varios cientos de nanómetros (nm), y el efecto de mejora de la propiedad de coloración es insuficiente y la mejora de la propiedad de coloración es limitada.

- 40 La Patente US 2007/021557 A1 describe una composición de PVC que comprende un polímero modificador de impacto. Los polímeros respectivos son polímeros ASA que comprenden semillas, núcleo y cubierta, con un índice de hinchamiento de menos de 7 y un contenido de gel de más del 88 %.

Divulgación

Problema técnico

- 45 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de copolímero de injerto de ASA con una resistencia superior al impacto a temperatura ambiente y a baja temperatura, excelente apariencia y estabilidad térmica superior, que comprende un copolímero de injerto que tiene una estructura de tres capas y que tiene un índice de refracción y un contenido de gel controlado en consideración de un índice de refracción de un polímero de matriz diana.

Solución técnica

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, los objetos anteriores y otros pueden lograrse mediante la provisión de una composición de copolímero de injerto de ASA que comprende: un copolímero de injerto de ASA que comprende una semilla, un núcleo y una cubierta; y un polímero de matriz, en el que el copolímero de injerto de ASA tiene un contenido de gel superior al 85 % y un índice de hinchamiento inferior a 8, una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre la semilla del copolímero de injerto de ASA y el polímero de matriz que es inferior a 0,06 y una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre el núcleo del copolímero de injerto de ASA y el polímero de matriz que es superior a 0,5, en el que el núcleo tiene un espesor de 20 a 50 nm y un tamaño de 150 a 350 nm, y en el que se mide el contenido de gel y el índice de hinchamiento, añadiendo acetona a 1 g de un polvo de copolímero de injerto de ASA, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 24 horas y centrifugación, recogiendo el componente no disuelto en acetona y midiendo su peso antes y después del secado y obteniendo el contenido de gel y el índice de hinchamiento mediante las siguientes ecuaciones:

* Contenido de gel % = peso de la muestra después de la centrifugación y secado/peso de la muestra * 100

* Índice de hinchamiento = peso de la muestra después de la centrifugación y antes del secado/peso de la muestra después de la centrifugación y el secado, en el que la diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre la cubierta y el polímero de matriz es de 0,05 o menos, en el que la cubierta del copolímero de injerto de ASA comprende un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y un agente reticulante, y en el que una relación ponderal de la semilla, el núcleo y la cubierta es de 5 a 40:20 a 60:20 a 60.

Además, se proporciona un copolímero de injerto de ASA que comprende: una semilla que comprende al menos uno de un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y un compuesto de alquil (met)acrilato, y tiene una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre un polímero de matriz diana y la semilla de 0,05 o menos; un núcleo que rodea la semilla, comprende acrilato de alquilo, tiene un espesor de 20 a 50 nm y un espesor desde su centro hasta el núcleo de 75 a 175 nm, y tiene una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre el polímero de matriz diana y el núcleo, de 0,07 o más; y una cubierta que rodea el núcleo, comprende un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y un agente reticulante, y tiene una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre el polímero de matriz diana, de 0,05 o más, en el que el copolímero de injerto de ASA tiene un contenido de gel del 92 al 98 % y un índice de hinchamiento de 2 a 7.

Además, en una realización, el polímero de matriz es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una resina de policarbonato, un copolímero de acrilonitrilo-estireno, una resina de poliéster y una resina de cloruro de vinilo.

En otra realización, el polímero de matriz es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en policarbonato, una aleación de policarbonato/acrilonitrilo-estireno, una aleación de policarbonato/tereftalato de polibutileno y una resina de cloruro de vinilo.

La relación ponderal del copolímero de injerto de ASA al polímero de matriz es de 0,1:99,9 a 99,9:0,1, de 1:99 a 40:60, de 1:99 a 30:70, o de 2:98 a 20:80.

El copolímero de injerto de ASA significa un copolímero de injerto de acrilato-estireno-acrilonitrilo que es un tipo de copolímero de injerto, que comprende un monómero de acrilato, un monómero de estireno (compuesto de vinilo aromático) y un monómero de acrilonitrilo.

De aquí en adelante, la presente invención se describirá en detalle.

La presente invención proporciona un copolímero de injerto de ASA que mantiene una resistencia al impacto convencional, no sufre deterioro en la propiedad de coloración debido al índice de refracción de la semilla similar a un polímero de matriz diana, exhibe propiedades de coloración mejoradas y, por lo tanto, una apariencia superior a través del control de la morfología del caucho del núcleo que tiene una gran diferencia en el índice de refracción entre la matriz y el núcleo, y tiene estabilidad térmica mediante el control de los índices de refracción de una semilla, núcleo y cubierta, así como el contenido de gel y el índice de hinchamiento.

El copolímero de injerto de ASA comprende: una semilla que comprende al menos uno de entre un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y un compuesto de alquil (met)acrilato; un núcleo de caucho que rodea la semilla y comprende acrilato de alquilo; y una cubierta que rodea el núcleo y comprende un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y un agente reticulante.

La relación ponderal de la semilla al núcleo a la cubierta que constituye el copolímero de injerto acrílico es de (5 a 40):(20 a 60):(20 a 60), en vista del mantenimiento de la resistencia al impacto adecuada y la mejora de la propiedad de coloración. Cuando el contenido de la semilla es bajo, la apariencia es mala y cuando el contenido de la semilla es excesivo, la resistencia al impacto se deteriora.

Además, cuando el copolímero de injerto acrílico comprende el núcleo en una cantidad inferior al intervalo definido anteriormente, el contenido de caucho es bajo y el aumento de la resistencia al impacto de un copolímero de injerto se deteriora, y cuando el copolímero de injerto acrílico tiene un contenido de caucho que excede el intervalo definido anteriormente y con un contenido de cubierta más bajo que el intervalo, las partículas de caucho se pueden agrupar durante la agregación, y sufren una reducción de los efectos de mejora de la resistencia al impacto y no obtienen un nivel deseado de índice de refracción debido a la compatibilidad considerablemente baja con las resinas.

5

El acrilato de alquilo contenido en el núcleo puede ser acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo, acrilato de 2-etilhexilo o similares. Específicamente, el acrilato de alquilo puede ser acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo o similares.

10 El núcleo puede ser un caucho acrílico y es, por ejemplo, un caucho producido por polimerización de acrilato de alquilo con un agente reticulante.

Cuando el contenido de acrilato de alquilo que constituye el núcleo es bajo, el contenido de caucho es bajo y la resistencia al impacto disminuye, y cuando su contenido es excesivamente alto, el contenido de la cubierta es bajo, el caucho se apelmaza y el efecto de mejora de la resistencia al impacto se deteriora debido a la disminución de la compatibilidad con resinas y así se reduce el índice de refracción.

15

Es preferible que la diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre cada semilla y la cubierta, y el polímero de matriz sea de 0,05 o menos, en vista de la propiedad de coloración ya que se imparte transparencia a un potenciador de la resistencia al impacto.

Mientras tanto, el copolímero de injerto tiene un espesor del núcleo (la distancia más corta desde una superficie externa de la semilla hasta una superficie externa del núcleo) de 20 a 50 nm y un espesor desde el centro hasta el núcleo, de 75 a 175 nm (a tamaños de partículas que incluyen la semilla y el núcleo de 150 a 350 nm) en vista del mantenimiento del equilibrio entre la resistencia al impacto y la propiedad de coloración. Como se puede ver en los ejemplos que se dan a continuación, cuando se satisfacen los espesores de semilla, núcleo y cubierta definidos anteriormente, el espesor del núcleo que tiene una gran diferencia con el espesor de la parte de la matriz disminuye y se reduce el índice de refracción, el tamaño del núcleo se controla adecuadamente, se proporciona transparencia y, por lo tanto, la propiedad de coloración se mejora considerablemente.

20

25

Además, el compuesto de vinilo aromático usado para la semilla y la cubierta comprende al menos una forma seleccionada del grupo que consiste en derivados de monómeros de estireno de estireno, α -estireno, p-estireno y vinil tolueno.

30 Además, el compuesto de cianovinilo que se puede usar para la semilla y la cubierta puede ser acrilonitrilo, metacrilonitrilo o una mezcla de los mismos.

En una realización, el compuesto de alquil (met)acrilato que se puede usar para la semilla comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil hexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de 2-etilhexilo, etacrilato de metilo y etacrilato de etilo.

35

En otra realización, el compuesto de alquil (met)acrilato comprende al menos uno seleccionado de entre los que constan de éster de metil (met)acrilato, éster de etil (met)acrilato, éster de propil (met)acrilato, éster de 2-etilhexil (met)acrilato, éster de decil (met)acrilato y éster de lauril (met)acrilato.

La cubierta de acuerdo con la presente invención comprende al menos un agente reticulante. Para referencia, el agente reticulante puede estar contenido en la semilla y/o el núcleo descrito anteriormente.

40

El agente reticulante comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en divinilbenceno, diacrilato de 3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, acrilato de arilo, metacrilato de arilo, triacrilato de trimetilopropano, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, isocianurato de triarilo, triarilamina y diarilamina.

45

El agente reticulante es, por ejemplo, un compuesto de vinilo reticulante.

El agente reticulante se utiliza, por ejemplo, en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, de 0,1 a 7 partes en peso, de 0,5 a 6 partes en peso o de 1 a 4 partes en peso, en base a 100 partes en peso del peso total de los monómeros utilizados para la preparación del copolímero de injerto basado en ASA.

50

Además, la cubierta está presente, por ejemplo, en una cantidad de 20 a 60 partes en peso, de 30 a 50 partes en peso o de 30 a 40 partes en peso, basado en 100 partes en peso del peso total de los monómeros que constituyen el copolímero de injerto basado en ASA. Cuando el contenido de la cubierta es bajo, la eficiencia del injerto se deteriora, el caucho se apelmaza, la compatibilidad con las resinas disminuye y el efecto de mejora de la resistencia al impacto se deteriora, y cuando el contenido de la cubierta es excesivamente alto, la eficiencia de la resistencia al impacto se deteriora desventajosamente debido a la disminución en el contenido relativo de caucho.

5

Alternativamente, la cubierta puede comprender además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en metacrilato de alquilo y alfa-metilestireno para controlar la reactividad de polimerización y el índice de refracción a los niveles deseados.

10 El contenido de gel del copolímero de injerto de ASA es superior al 85 %, del 86 al 98 %, del 92 al 98 % o del 94 al 97 %, y su índice de hinchamiento es inferior a 8, o de 2 a 7. Cuando el contenido de gel está fuera del intervalo definido anteriormente, la resistencia al impacto se deteriora, y cuando el índice de hinchamiento está dentro del intervalo definido anteriormente, la propiedad de agregación, la resistencia al impacto y la estabilidad térmica son excelentes.

15 Además, la diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre la cubierta y el polímero de matriz es de 0,05 o menos, y la diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre el núcleo y el polímero de matriz es de 0,05 a 0,15, o de 0,07 a 0,14. La resina de matriz que puede usarse en la presente invención, por ejemplo, comprende al menos una seleccionada entre policarbonato, una aleación de policarbonato/acrilonitrilo-estireno, una aleación de policarbonato/tereftalato de polibutileno y una resina de cloruro de vinilo. Por ejemplo, la resina de matriz en particular es preferiblemente una resina de policarbonato (PC) ya que el copolímero de injerto de ASA que tiene una estructura de tres capas según la presente invención tiene un alto índice de refracción, reduciendo así una diferencia en el índice de refracción con el polímero de matriz diana.

20

25 La diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre cada una de las semillas y la cubierta, y el polímero de matriz es preferiblemente inferior a 0,06 o es de 0,05 o menos en vista de la propiedad de coloración, ya que se imparte transparencia al copolímero de injerto. Cuando la diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre cada una de las semillas y la cubierta, y el polímero de la matriz es superior a 0,05 o de 0,07 o más, el efecto de mejora de la propiedad de coloración es considerable.

25

El copolímero de injerto de ASA de la presente invención puede ser, por ejemplo, un potenciador de la resistencia al impacto para copolímeros de matriz.

30 El copolímero de injerto de ASA de la presente invención se puede usar, por ejemplo, en una cantidad de 0,5 a 20 partes en peso, con respecto a 80 a 99,5 partes en peso de al menos un polímero de matriz seleccionado entre policarbonato, una aleación de policarbonato/acrilonitrilo-estireno, una aleación de policarbonato/tereftalato de polibutileno y una resina de cloruro de vinilo.

30

35 El copolímero de injerto de ASA de la presente invención se puede preparar, por ejemplo, mediante las siguientes tres etapas. El contenido del copolímero de injerto de ASA se basa en 100 partes en peso del peso total de los monómeros utilizados para la preparación de copolímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato.

35

Primero, en la primera etapa, la semilla se puede preparar polimerizando una mezcla de monómeros que comprende de 4 a 30 partes en peso de al menos uno seleccionado entre un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y (met)acrilato de alquilo. La mezcla de monómeros puede comprender además, por ejemplo, de 0,001 a 1 partes en peso de un electrolito, de 0,01 a 3 partes en peso de un agente reticulante, de 0,01 a 3 partes en peso de un iniciador de polimerización y de 0,01 a 5 partes en peso de un agente emulsionante.

40

Luego, en la segunda etapa, el núcleo se prepara, por ejemplo, polimerizando una mezcla de monómeros que comprende de 20 a 80 partes en peso de un monómero de acrilato de alquilo y de 0,01 a 3 partes en peso de un agente reticulante en presencia de la semilla. Además, en la segunda etapa, la mezcla de monómeros puede comprender, por ejemplo, de 0,01 a 3 partes en peso de un iniciador de polimerización y de 0,01 a 5 partes en peso de un agente emulsionante con respecto a 100 partes en peso del peso total de los monómeros utilizados para la preparación del copolímero de acrilato-estireno-acrilonitrilo.

45

Luego, en la tercera etapa, la cubierta puede prepararse polimerizando una mezcla de monómeros que comprende de 0,1 a 5 partes en peso de un agente reticulante y de 10 a 70 partes en peso de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de vinilo aromático, un compuesto de cianovinilo y alquil (met)acrilato en presencia del núcleo de caucho. Además, en la tercera etapa, la mezcla de monómeros puede comprender además, por ejemplo, de 0,01 a 3 partes en peso de un iniciador de polimerización, de 0 a 3 partes en peso de un modificador de peso molecular y de 0,01 a 5 partes en peso de un agente emulsionante.

50

La composición de copolímero de injerto de ASA de la presente invención puede comprender además al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un retardante de llama, un lubricante, un agente antimicrobiano, un agente de liberación, un agente nucleante, un plastificante, un termoestabilizador, un antioxidante, un fotoestabilizador, un compatibilizador, un pigmento, un colorante y un aditivo inorgánico, en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del peso total del copolímero de injerto de ASA y la matriz de polímero.

Un artículo moldeado preparado a partir de la composición de copolímero de injerto de ASA exhibe resistencia al impacto, resistencia al impacto a baja temperatura y propiedad de coloración mejoradas y, por lo tanto, apariencia mejorada y estabilidad térmica superior y, por lo tanto, es adecuado para aplicaciones que incluyen componentes de automóviles, componentes eléctricos y de alimentación eléctrica o materiales de construcción.

10 Efectos ventajosos

Ventajosamente, la presente invención proporciona una composición de copolímero de injerto de ASA obtenida a través del control del índice de refracción y las capas de semilla, núcleo y cubierta, que mantiene una resistencia general al impacto, no deteriora la propiedad de coloración debido al índice de refracción de la semilla similar a un índice de refracción de una matriz diana, y muestra una apariencia y estabilidad térmica superiores a través del control adecuado del contenido de gel y el índice de hinchamiento.

Mejor modo

Ejemplo

Ahora, la presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos se proporcionan solo para ilustrar la presente invención y no deben interpretarse como limitantes del alcance y espíritu de la presente invención.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA mezclando 3 partes en peso de un copolímero de injerto acrílico que comprende 20 partes en peso de estireno como semilla, 45 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 35 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (26 partes en peso de SM y 9 partes en peso de AN) y 3 partes en peso de divinilbenceno como cubierta, y tenía un tamaño de núcleo (diámetro de partícula del núcleo incluyendo la semilla) de 230 nm y un espesor del núcleo (la distancia más corta desde una superficie exterior de la semilla a una superficie exterior del núcleo) de 40 nm, 97 partes en peso de una resina de policarbonato, 0,2 partes en peso de un lubricante, 0,5 partes en peso de un antioxidante, 0,1 partes en peso de un estabilizador UV y 0,1 partes en peso de un pigmento. Para referencia, SM significa monómero de estireno, AN significa monómero de acrilonitrilo, MMA significa metacrilato de metilo, BA significa acrilato de butilo y 2-EHA significa acrilato de 2-etil-hexilo.

La diferencia en el índice de refracción entre cada una de las semillas y la cubierta del copolímero de injerto acrílico, y la resina de policarbonato era inferior a 0,02 y la diferencia en el índice de refracción entre el núcleo y la matriz fue de 0,13, y un copolímero de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 96 % y un índice de hinchamiento de 5.

Ejemplo 2

Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la semilla comprendía estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo (15 partes en peso de SM, 3 partes en peso de AN y 2 partes en peso de MMA), y la diferencia en el índice de refracción entre la semilla y la matriz del copolímero de injerto acrílico era inferior a 0,05. El copolímero de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 95 % y un índice de hinchamiento de 6.

40 Ejemplo 3

Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la semilla comprendía estireno-acrilato de butilo (17 partes en peso de SM y 3 partes en peso de BA), y la diferencia en el índice de refracción entre la semilla y la matriz del copolímero de injerto acrílico era inferior a 0,05. El copolímero de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 96 % y un índice de hinchamiento de 6.

45 Ejemplo 4

Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la semilla comprendía estireno-acrilonitrilo (15 partes en peso de SM y 15 partes en peso de AN), y la diferencia en el índice de refracción entre la semilla del copolímero de injerto acrílico y la matriz era inferior a 0,05. El copolímero

de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 97 % y un índice de hinchamiento de 5.

Ejemplo 5

5 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la semilla comprendía estireno-acrilonitrilo-acrilato de butilo (15 partes en peso de SM, 4 partes en peso de AN y 1 parte en peso de BA) y la diferencia en el índice de refracción entre la semilla y la matriz del copolímero de injerto acrílico era inferior a 0,05. El copolímero de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 98 % y un índice de hinchamiento de 4.

Ejemplo 6

10 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el núcleo comprendía acrilato de butilo-acrilato de 2-etil-hexilo (15 partes en peso de BA y 5 partes en peso de 2-EHA) y la diferencia en el índice de refracción entre el núcleo del copolímero de injerto acrílico y la matriz era inferior a 0,135. El copolímero de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 92 % y un índice de hinchamiento de 7.

Ejemplo 7

15 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que 15 partes en peso del copolímero de injerto acrílico, 70 partes en peso de la resina de policarbonato (índice de refracción = 1,59) y 15 partes en peso de acrilonitrilo-estireno (índice de refracción = 1,57) se mezclaron con 0,5 partes en peso del lubricante, 0,5 partes en peso del antioxidante y 0,5 partes en peso del estabilizador UV y 0,1 partes en peso del pigmento.

Ejemplo 8

20 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que se mezclaron 7 partes en peso del copolímero de injerto acrílico y 93 partes en peso de una aleación de policarbonato/tereftalato de polibutileno (índice de refracción de tereftalato de polibutileno = 1,58) con 0,2 partes en peso del lubricante, 0,2 partes en peso del antioxidante, 0,2 partes en peso del estabilizador UV y 0,1 partes en peso del pigmento.

Ejemplo 9

30 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que un lote maestro que comprende 95 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo (índice de refracción = 1,54), 2,0 partes en peso del lubricante, 5 partes en peso de carbonato de calcio, 4 partes en peso del termoestabilizador, 1 parte en peso de un adyuvante de procesamiento y 4 partes en peso de óxido de titanio se mezclaron con 5 partes en peso del copolímero de injerto acrílico.

Ejemplo 10

Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero de injerto acrílico tenía un tamaño de núcleo de 300 nm y un espesor de núcleo de 30 nm. El copolímero de injerto acrílico preparado tenía un contenido de gel del 95 % y un índice de hinchamiento de 5.

Ejemplo 11

35 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero de injerto acrílico tenía un tamaño de núcleo de 260 nm y un espesor de núcleo de 40 nm. El copolímero de injerto acrílico preparado tenía un contenido de gel del 95 % y un índice de hinchamiento de 5.

Ejemplo comparativo 1

40 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero de injerto acrílico final comprendía 4 partes en peso de estireno como semilla, 55 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 41 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (31 partes en peso de SM y 10 partes en peso de AN) y 5 partes en peso de divinilbenceno como cubierta, y tenía un tamaño de núcleo de 270 nm y un espesor de núcleo de 70 nm y un contenido de gel del 97 % y un índice de hinchamiento de 4.

45

Ejemplo comparativo 2

- 5 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero de injerto acrílico final comprendía 30 partes en peso de estireno como semilla, 40 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 30 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (23 partes en peso de SM y 7 partes en peso de AN) y 3 partes en peso de divinilbenceno como cubierta, y tenía un tamaño de núcleo de 130 nm y un espesor de núcleo de 20 nm y un contenido de gel del 94 % y un índice de hinchamiento de 6.

Ejemplo comparativo 3

- 10 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero de injerto acrílico final comprendía 10 partes en peso de estireno como semilla, 50 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 40 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (30 partes en peso de SM y 10 partes en peso de AN) y 4 partes en peso de divinilbenceno como cubierta, tenía un tamaño de núcleo de 230 nm y un espesor de núcleo de 0 nm (distinción poco clara entre capas) y un contenido de gel del 96 % y un índice de hinchamiento de 4.

Ejemplo comparativo 4

- 15 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que la semilla comprendía estireno-acrilato de butilo (10 partes en peso de SM y 10 partes en peso de BA), y la diferencia en el índice de refracción entre la semilla y la matriz del copolímero de injerto acrílico era inferior al 0,06 (otros valores de propiedades físicas son los mismos que en el Ejemplo 1 y en lo sucesivo, se aplicarán los mismos).

Ejemplo comparativo 5

- 20 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el núcleo comprendía estireno-acrilato de butilo (12 partes en peso de SM y 8 partes en peso de BA), y la diferencia en el índice de refracción entre la semilla del copolímero de injerto acrílico y la matriz era inferior a 0,05.

Ejemplo comparativo 6

- 25 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que no se usó divinilbenceno para la producción de la cubierta y el copolímero de injerto acrílico tenía un contenido de gel del 85 % y un índice de hinchamiento de 8.

Ejemplo comparativo 7

- 30 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero de injerto acrílico final comprendía 4 partes en peso de estireno como semilla, 55 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 41 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (31 partes en peso de SM y 10 partes en peso de AN, y no se incluyó divinilbenceno) como la cubierta, y tenía un tamaño de núcleo de 270 nm, un espesor del núcleo de 40 nm, un contenido de gel del 87 % y un índice de hinchamiento de 8.

Ejemplo comparativo 8

- 35 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto por que el copolímero de injerto acrílico final comprendía 4 partes en peso de estireno como semilla, 55 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 41 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (31 partes en peso de SM y 10 partes en peso de AN, y no se incluyó divinilbenceno) y 5 partes en peso de divinilbenceno como cubierta, y tenía un tamaño de núcleo de 270 nm, un espesor del núcleo de 40 nm, un contenido de gel del 87 % y un índice de hinchamiento de 8.

Ejemplo comparativo 9

- 40 Se preparó una composición de copolímero de injerto de ASA de la misma manera que en el Ejemplo 9, excepto por que el copolímero de injerto acrílico final comprendía 4 partes en peso de estireno como semilla, 55 partes en peso de acrilato de butilo como núcleo y 41 partes en peso de estireno-acrilonitrilo (31 partes en peso de SM y 10 partes en peso de AN, y no se incluyó divinilbenceno), y tenía un tamaño de núcleo de 270 nm, un espesor del núcleo de 40 nm, un contenido de gel del 87 % y un Índice de hinchamiento de 8.

- 45 Las propiedades de la composición de copolímero de injerto de ASA se midieron mediante los siguientes métodos.

(1) Índice de refracción: se comprimió un polvo y se midió su índice de refracción utilizando un refractómetro (Metricon 2010).

(2) Diámetro medio de partícula de la semilla/núcleo/cubierta: el diámetro medio de partícula del látex se midió mediante un método de dispersión de luz láser dinámico utilizando un analizador de tamaño de partícula NICOMP 380. La intensidad se midió en un modo de medición gaussiana.

(3) Resistencia al impacto Izod (1/8" con muesca a 23 °C, kgf · cm/cm): medida de acuerdo con un método de la norma ASTM D-256.

(4) Propiedad de coloración de la resina: durante el procesamiento de la resina, se añadió el 0,1 % en peso de negro de humo y se midió el valor L de una muestra para medir la propiedad de coloración usando un medidor de diferencia de color. A medida que disminuía el valor de L, el negro se oscurecía, lo que significa que la propiedad de coloración del pigmento mejoraba.

(5) Estabilidad térmica: para evaluar la variación a una temperatura que era 40 °C más alta que la temperatura de procesamiento durante 20 minutos, se midió la variación de color (ΔE) utilizando un medidor de diferencia de color. ΔE representa un valor medio aritmético de un valor de CIE Lab antes y después de las pruebas de resistencia a la intemperie. A medida que ΔE se acerca a cero (0), la estabilidad térmica se vuelve mejor.

(6) Contenido de gel e índice de hinchamiento: se añadió acetona a 1 g de un polvo de copolímero de injerto de ASA, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 24 horas y centrifugación. Solo se recogió el componente no disuelto en acetona y se midió su peso antes y después del secado. El contenido de gel y el índice de hinchamiento se obtuvieron mediante las siguientes ecuaciones:

* Contenido de gel (%) = peso de la muestra después de la centrifugación y secado/peso de la muestra * 100

* Índice de hinchamiento = peso de la muestra después de la centrifugación y antes del secado/peso de la muestra después de la centrifugación y el secado

TABLA 1

	Resistencia al impacto (23 °C)	Resistencia al impacto (-30 °C)	Propiedad de coloración	Estabilidad térmica
Ej. 1	90	25	26,1	2,7
Ej. 2	89	23	26,5	2,7
Ej. 3	92	28	26,8	2,5
Ej. 4	91	26	26,4	2,8
Ej. 5	90	27.	26,9	2,4
Ej. 6	93	32	26,9	2,5
Ej. 7	78	35	27,0	3,1
Ej. 8	68	40	26,5	2,4
Ej. 9	140	74	-	3,5
Ej. 10	93	27	26,3	2,8
Ej. 11	95	29	26,2	2,7
Ej. Comp. 1	95	28	28,8	2,9
Ej. Comp. 2	65	11	26,3	3,3
Ej. Comp. 3	92	28	29,6	2,6
Ej. Comp. 4	89	27	28,5	2,7
Ej. Comp. 5	52	7	26,3	2,6
Ej. Comp. 6	76	16	27,6	5,2
Ej. Comp. 7	65	28	30,3	5,9
Ej. Comp. 8	62	36	28,9	4,7
Ej. Comp. 9	129	61	-	6,6

ES 2 704 279 T3

5 Como se puede ver en la Tabla 1, cuando los Ejemplos 1 a 11 se compararon con los Ejemplos Comparativos con respecto a las propiedades físicas, como la resistencia al impacto a temperatura ambiente y a baja temperatura, teniendo en cuenta las propiedades físicas del polímero de matriz utilizado, los Ejemplos 1 a 11 mostraron una resistencia al impacto similar o superior a temperatura ambiente y a baja temperatura, excelente propiedad de coloración y una estabilidad térmica superior.

Mientras tanto, como se puede ver en la Tabla 1, los Ejemplos Comparativos 3 y 4 mostraron un deterioro en la propiedad de coloración cuando los índices de refracción de la semilla y la matriz no eran adecuados, y el Ejemplo Comparativo 5 mostró un deterioro en la resistencia al impacto cuando se usó estireno con un alto índice de refracción como núcleo.

10 Además, se puede observar que la resistencia al impacto y la estabilidad térmica se deterioraron cuando el contenido de gel no era adecuado (Ejemplos comparativos 6 a 9), ya que no se usó un agente reticulante para la polimerización de la cubierta.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero de injerto de ASA que comprende:

un copolímero de injerto de ASA que comprende una semilla, un núcleo y una cubierta; y un polímero de matriz,

5 en el que el copolímero de injerto de ASA tiene un contenido de gel superior al 85 % y un índice de hinchamiento inferior a 8, una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre la semilla del copolímero de injerto de ASA y el polímero de matriz que es inferior a 0,06 y una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre el núcleo del copolímero de injerto de ASA y el polímero de matriz que es superior a 0,05,

10 en el que el núcleo tiene un espesor de 20 a 50 nm y un tamaño de 150 a 350 nm, y en el que se miden el contenido de gel y el índice de hinchamiento, añadiendo acetona a 1 g de un polvo de copolímero de injerto de ASA, seguido de agitación a temperatura ambiente durante 24 horas y centrifugando, recogiendo el componente no disuelto en acetona y midiendo su peso antes y después del secado y obteniendo el contenido de gel y el índice de hinchamiento mediante las siguientes ecuaciones:

15 * Contenido de gel (%) = peso de la muestra después de la centrifugación y secado/peso de la muestra * 100

* Índice de hinchamiento = peso de la muestra después de la centrifugación y antes del secado/peso de la muestra después de la centrifugación y el secado.

20 en el que una diferencia en el índice de refracción (μD^{25}) entre la cubierta y el polímero de matriz es de 0,05 o menos,

en el que la cubierta del copolímero de injerto de ASA comprende un compuesto vinílico aromático, un compuesto de cianovinilo y un agente reticulante, y en el que la relación de peso de la semilla, el núcleo y la cubierta es de 5 a 40:20 a 60:20 a 60.

25 2. El copolímero de injerto de ASA según la reivindicación 1, en el que el agente reticulante se selecciona del grupo que consiste en divinilbenceno, diacrilato de 3-butanodiol, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, acrilato de arilo, metacrilato de arilo, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, isocianurato de trialilo, triarilamina y dialilamina.

30 3. El copolímero de injerto de ASA según la reivindicación 1, en el que el agente reticulante está presente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del peso total de los monómeros del copolímero de injerto basado en ASA.

4. El copolímero de injerto de ASA según la reivindicación 1, en el que el polímero de matriz es al menos uno seleccionado entre una resina de policarbonato, un copolímero de acrilonitrilo-estireno, una resina de poliéster y una resina de cloruro de vinilo.

35 5. El copolímero de injerto de ASA de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación ponderal del copolímero de injerto de ASA al polímero de matriz es de 0,1:99,9 a 99,9:0,1.

40 6. El copolímero de injerto de ASA según la reivindicación 5, que comprende además: al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un retardante de llama, un lubricante, un agente antimicrobiano, un agente de liberación, un agente nucleante, un plastificante, un termoestabilizador, un antioxidante, un fotoestabilizador, un compatibilizador, un pigmento, un colorante y un aditivo inorgánico.

7. Un artículo moldeado preparado a partir de la composición de copolímero de injerto de ASA según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

8. El artículo moldeado según la reivindicación 7, en el que el artículo de moldeo es un componente de automóvil, un componente eléctrico o de alimentación eléctrica o un material de construcción.